Ueber einige Derivate des Methylisoeugenoldibromides.

Diplom-Ingenieur
Johannes Schmidt.

Ueber einige Derivate des

Methylisoeugenoldibromides.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
IUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Johannes Schmidt
aus **DRIESEN (Neumark).**

Referent:
Prof. Dr. A. Lipp.

Korreferent;
Prof. Dr. G. Schultz.

Tag der Annahme der Dissertation: 9. Januar 1913.
Tag der mündlichen Prüfung: 16. Januar 1913.

Frankfurt a. M.
Buchdruckerei J. Scoralick, Adalbertstr. 4.
1913.

Dem Andenken

meiner mir allzufrüh entrissenen Eltern

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Lipp, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen, sowie für sein stetes Interesse bei Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch möchte ich Herrn Professor Dr. G. Rohde für die wertvollen Ratschläge, mit denen er mich stets gern und bereitwilligst unterstützt hat, meines bleibenden Dankes versichern.

Einleitung.

Aldehyde der allgemeinen Formel:

$$Ar-CH\begin{cases}CH_3\\CHO\end{cases}$$

sind schon längere Zeit bekannt.

Zu Aldehyden dieser Art gelangten zuerst W. v. Miller und Rohde[1]) durch Oxydation der entsprechenden Kohlenwasserstoffe mit Chromylchlorid.

Auf andere Weise stellte Bougault[2]) mehrere dieser sogenannten Hydratropaaldehyde dar. Mit dem Studium der Hübl'schen Reaktion bei Benzolderivaten mit einer Propenylseitenkette beschäftigt, liess er Jod und Quecksilberoxyd auf Verbindungen dieser Art einwirken.

Er erhielt so aus dem Anethol den p—Methoxyhydratropaaldehyd:

$$CH_3O\,[4]-C_6H_4-CH{=}CH\;CH_3 \rightarrow CH_3O\,[4]-C_6H_4-CH\begin{cases}CH_3\\CHO,\end{cases}$$

aus dem Isosafrol den Methylendioxy—3,4—hydratropaaldehyd:

$$CH_2\begin{cases}O\,[3]\\O\,[4]\end{cases}C_6H_3-CH{=}CH-CH_3 \rightarrow CH_2\begin{cases}O\,[3]\\O\,[4]\end{cases}C_6H_3-CH\begin{cases}CH_3\\CHO\end{cases}$$

schliesslich aus dem Methylisoeugenol den Dimethoxy—3,4—hydratropaaldehyd:

$$\begin{matrix}CH_3O[3]\\CH_3O[4]\end{matrix}\Big\}C_6H_3-CH{=}CH-CH_3 \rightarrow \begin{matrix}CH_3O[3]\\CH_3O[4]\end{matrix}\Big\}C_6H_3-CH\begin{cases}CH_3\\CHO.\end{cases}$$

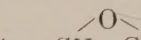
Nach Bougault's Ansicht bilden sich die Aldehyde hierbei in der Weise, dass zuerst durch Anlagerung von unterjodiger Säure an die Doppelbindung des Propenylrestes ein Jodhydrin

$$Ar—CH(OH)—CHJ—CH_3$$

[1]) B. 23. I (1890), 1070.

[2]) A. ch. phys. VII, 25 (1902), p. 483.

entsteht, dass sich dann aus diesem Jodhydrin unter Jodwasserstoffabspaltung intermediär ein Oxyd

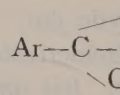


bildet, und dass dieses sich in den Aldehyd umlagert.

Diesen letzteren Vorgang sucht erst Tiffeneau[1]) in seinen Arbeiten über die „Wanderung der Phenylgruppe" zu erklären.

Ueber alle diese Arbeiten hat Kieninger[2]) erschöpfend referiert und die darauf bezügliche Litteratur zusammengestellt. Es ist daher unnötig, an dieser Stelle hierauf zurückzukommen.

Auf einem dritten Wege gelangte ferner Tiffeneau[3]) zu derartigen Aldehyden. Er erhielt sie durch Behandlung gewisser Jodhydrine in aetherischer Lösung mit Pottasche. Die auf diese Weise entstehenden asymmetrischen Aethylenoxyde der Formel:



gehen bei der Destillation in die entsprechenden Aldehyde über.

In neuerer Zeit gelangte schliesslich noch Kaufmann[4]) zu einem Aldehyd dieser Reihe. Er erhielt durch Wasserdampfdestillation des Anetholdichlorides bei Gegenwart von Calciumcarbonat den p—Methoxyhydratropaaldehyd.

An diese Arbeit von Kaufmann schliesst die von Kieninger an. Er untersuchte am Isosafroldibromid den Verlauf der Reaktion.

In der nun folgenden Arbeit soll der Verlauf der von Kaufmann gefundenen Reaktion am Methylisoeugenoldibromid untersucht werden. Es soll gezeigt werden, inwieweit sich dieser Körper zum Isosafroldibromid analog verhält.

---

[1]) C. r. 134 (1902), 1505; — C. 1902 II, 361.

[2]) Dissertation 1911. München, Techn. Hochschule.

[3]) C. r. 140 (1905), 1458; 141, 596; — C. 1905 II 235 u. 1536.

[4]) Dissertation 1908. München, Techn. Hochschule.

Die Darstellung des Methylisoeugenols.

Es stand mir ein Isoeugenol von der Firma Schimmel & Co., Leipzig-Miltitz, zur Verfügung.

Für jede Methylierung destillierte ich das Isoeugenol frisch im Vacuum, da bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck durch Verharzung zu grosse Verluste entstehen.

Bei den verschiedenen Vacuumdestillationen beobachtete ich folgende Siedepunkte:

Druck in mm	Siedepunkt (i. D.)
8	131°—132°
9	133°—134°
10	135°
11	136°
13	138°—139°
14	140°
15	141,5°
22	152°
717	258°—259°

Tiemann und Kraatz[1]) geben als Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck 258°—262°, Tiemann[2]) 261° an. Einhorn und Frey[3]) geben $Sdp._{20}$=150°—152° an.

[1]) B. 15. II (1882), 2066.
[2]) B. 24. II (1891), 2872.
[3]) B. 27. II (1894), 2455.

Zur Methylierung des Isoeugenols verwandte ich das besonders von Ullmann und Wenner[1]) als Alkylierungsmittel eingeführte Dimethylsulfat.

War doch durch Anwendung des Dimethylsulfats die umständliche Methode von Ciamician und Silber[2]) überholt, die den nach Graebe und Borgmann[3]) aus Eugenolnatrium und Methyljodid erhaltenen Eugenolmethylaether durch Kochen mit alkoholischem Kali in die Iso-Verbindung umlagerten. Dieser Weg wurde auch von Hell und Portmann[4]) eingeschlagen, sogar Wallach und Beschke[5]) griffen noch auf die Angaben von Wassermann[6]) zurück.

Zur Herstellung des Methylisoeugenols verwenden auch Mannich und Jacobsohn[6]) schon das Dimethylsulfat. An ihre Angaben hielt ich mich zuerst. Sie lösen 100 g Kaliumhydroxyd in 1000 ccm Wasser, fügen 100 g frisch destilliertes Isoeugenol hinzu und darauf unter kräftigem Umschütteln 100 g Dimethylsulfat. Sie erhalten 85 % der theoretischen Ausbeute.

Ich habe genau nach diesen Angaben verschiedene Methylierungen durchgeführt, doch nie erreichte ich auch annähernd die angegebene Ausbeute; ich kam nur bis auf 55—65 % der Theorie. Daher versuchte ich durch verschiedene Abänderungen die Ausbeute zu verbessern.

Bei diesen Versuchen kontrollierte ich immer die erhaltene Ausbeute dadurch, dass ich nach Ausaethern des erhaltenen Methylates die Reaktionsflüssigkeit mit Salzsäure ansäuerte, das wieder in Freiheit gesetzte unveränderte Isoeugenol zurückgewann und bei der Ausbeute in Rechnung zog.

Verschiedentlich arbeitete ich auch mit der äquivalenten Menge Natriumhydroxyd. Ich fand hier die Beobachtungen

---

[1]) B. 33. II (1900), 2476; — A. 327. (1903), 104.
[2]) B. 23. I (1890), 1165.
[3]) A. 158. (1871), 282.
[4]) B. 28. II (1895), 2088.
[5]) A. 332. (1904), 335.
[6]) A. 179. (1875), 375.
[7]) Arch. pharm. 248 (1910), 151.

von Graebe[1]), sowie Decker und Koch[2]) zutreffend, dass das Kaliumsalz bei der Methylierung mit Dimethylsulfat vorteilhafter ist, als das Natriumsalz. Die Ausbeuten differierten unter den gleichen Bedingungen um ca. 10 %. Ueberdies ist auch das Isoeugenolnatrium weniger löslich als das Kalisalz. Bei Zimmertemperatur bildete sich immer ein Kristallbrei des Natriumsalzes, der erst bei ca. 50° in Lösung ging.

Bessere Ausbeuten erzielte ich erst, als ich die Menge des angewandten Aetzkalis bedeutend herabsetzte und bei erhöhter Temperatur arbeitete. Es sind theoretisch zur Herstellung des Kalisalzes nur 34,19 g Kaliumhydroxyd für 100 g Isoeugenol erforderlich. Andererseits brauchen 100 g Dimethylsulfat nur 44,49 g Aetzkali zur Abspaltung eines Methylradikales und zur Umsetzung in das methylschwefelsaure Kalium.

Schliesslich blieb ich bei folgender Methode:

In einem Jenaer Rundkolben löste ich 45 g Aetzkali in 1000 ccm Wasser und gab 100 g frisch destilliertes Isoeugenol hinzu. Das momentan ausfallende Kaliumsalz löst sich sofort wieder klar. Die Lösung wurde im Wasserbade erwärmt und eine Badtemperatur von 55°—60° eingehalten. Bei dieser Temperatur liess ich dann aus einem Tropftrichter unter ständigem, starken Rühren mit der Turbine 100 g Dimethylsulfat langsam zutropfen; theoretisch sind 76,86 g notwendig, wenn ein Methylrest in Reaktion tritt. Zu Anfang der Methylierung liess ich in der Sekunde etwa zwei Tropfen, später nur etwa einen Tropfen zufliessen, sodass das Zufügen der gesamten Dimethylsulfatmenge rund $1^1/_2$ Stunden erforderte. Das gebildete Methylisoeugenol scheidet sich als Oel ab. Nach Zusatz des Dimethylsulfats wurde das Rühren noch eine Zeitlang fortgesetzt. Dann liess ich bis zum Nachmittag stehen und gab unter Rühren weitere 20 g Aetzkali in 200 ccm Wasser gelöst langsam hinzu. Die vorher sauer reagierende Flüssigkeit zeigte jetzt bleibende alkalische Reaktion.

[1]) A. 340 (1905), 244.
[2]) B. 40. IV (1907), 4794.

Ich fand diesen nachträglichen Zusatz des Kalihydrates vorteilhaft, da ich schlechtere Ausbeuten erzielte, wenn ich mit der Gesamtmenge des Kalis von Anfang an arbeitete.

Das erhaltene Methylisoeugenol wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether abdestilliert, und das Oel für jede Bromierung frisch im Vacuum destilliert.

Nach dieser Methode erhielt ich aus 100 g Isoeugenol 97—100 g des Methyläthers, also 89—92 % der Theorie.

Bei den jedes Mal ausgeführten Vacuumdestillationen wurden folgende Siedepunkte des Methylisoeugenols beobachtet. Die eingeklammerten Zahlen geben die Temperatur an, bei der das betreffende Mal die Hauptmenge überdestillierte.

Druck in mm	Siedepunkt (i. D.)
9	133°-135° (135°)
11	136°-137° (137°)
12	138°-139° (139°)
13	139°-140° (139,5°)
14	142°
717	260°

Ciamician und Silber[1]) geben als Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck Sdp. = 263° an.

[1]) B. 23. II (1890), 1165.

Das Methylisoeugenoldibromid.

$$\left.\begin{matrix} CH_3\ O[3] \\ CH_3\ O[4] \end{matrix}\right\} C_6H_3 - CHBr - CHBr - CH_3.$$

Die ersten Angaben über die Darstellung des Methylisoeugenoldibromides stammen von Ciamician und Silber[1]). Weitere Angaben sind von Hell und Portmann.[2]) Sie arbeiten in ätherischer Lösung und verarbeiten nur kleine Mengen.

Aus neuerer Zeit kommt wieder die Arbeit von Mannich und Jacobsohn[3]) in Betracht. Diese arbeiten in Ligroinlösung unter Eiskühlung und finden denselben Schmelzpunkt 101°, wie die früheren Autoren,

Ich machte mit verschiedenen Lösungsmitteln Versuche und verwandte immer zur Kühlung eine gute Kältemischung aus Eis und Kochsalz.

I.

Bromierung in Ligroin.

Ich hielt mich an Mannichs Angaben und wandte 100 g Methylisoeugenol und 90 g Brom an, ersteres in 30 g, letzteres in 50 g Ligroin gelöst.

Bei einem Versuch mit 20 g Methylisoeugenol erhielt ich 22 g Rohprodukt, entsprechend 58 % der Theorie, mit einem Schmelzpunkt von etwa 90°.

---

[1]) B. 23. II (1890), 1167.
[2]) B. 28. II (1895), 2088.
[3]) Arch. pharm. 248. (1910), 151.

Auch ein weiterer Versuch mit 100 g Methylisoeugenol fiel nicht günstiger aus. Die Ursache lag in dem mir zur Verfügung stehenden Ligroin, das mit Brom stark unter Entwicklung von Bromwasserstoff reagierte. Das Rohprodukt war infolge dessen sehr unrein und schwer zu verarbeiten.

II.

Bromierung in Chloroform.

Zur Entfernung des beigemengten Alkohols wurde das Chloroform mit concentrierter Schwefelsäure geschüttelt, bis diese farblos blieb, dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und abdestilliert.

Ich löste 10 g Methylisoeugenol in 10 g Chloroform und liess zu dieser gekühlten Lösung 2,9 ccm (= 9 g) Brom, gelöst in 9 g Chloroform, zutropfen. Es schied sich trotz der Kältemischung kein festes Dibromid ab. Nach Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuumexsiccator hinterblieb ein öldurchsetzter Kristallbrei, der sich schnell grau färbte. Er wurde mit Petroläther angerieben und abgesaugt. Das so erhaltene Rohprodukt betrug 12 g = 64 % der Theorie und besass einen Schmelzpunkt von ca. 90°. Nach Verdunsten des Petroläthers blieb ein Oel zurück, das sich bald dunkel färbte und in Petroläther nicht wieder löste, wohl infolge von Wasseranziehung.

III.

Bromierung in Schwefelkohlenstoff.

Angewandt wurden 10 g Methylisoeugenol, gelöst in 10 g Schwefelkohlenstoff; letzterer war frisch vom Chlorcalcium abdestilliert worden. Die Bromlösung bestand aus 5 ccm Brom, gelöst in 12,8 ccm Schwefelkohlenstoff. Ich liess diese Lösung aus einer mit Bunsenventil versehenen Messbürette zutropfen. Nach Zugabe von 8,8 ccm der Brom-

lösung setzte Bromwasserstoffentwicklung ein. Es wurden also 7,9 g Brom verbraucht (Theorie 8,98 g).

Das schön weisse Produkt betrug 12,6 g, entsprechend 66 %. Auf Ton abgepresst und lufttrocken zeigte es einen Schmelzpunkt von 88°—92°, nach Stehen im Vacuum stieg der Schmelzpunkt auf 93°—94°.

Die anfangs helle Mutterlauge verfärbte sich in kurzer Zeit.

IV.
Bromierung in Petroläther.

In diesem Falle benutzte ich einen „Petroläther-Kahlbaum, Sdp. 30°—50°". Er ging bei einer Probedestillation unter einem Druck von 720 mm völlig bis 46,5° über und zwar von 30°—35° ca. 68 % und von 36°—40° ca. 22 %. Sein spezifisches Gewicht betrug s = 0,625.

Bei den Bromierungen in Petrolätherlösung erreichte ich wohl die Ausbeuten von Mannich (90 % der Theorie), jedoch schmolz das erhaltene Rohprodukt sehr unscharf bei 83°—85°, und durch das notwendige Umkristallisieren wurde die Ausbeute stark herabgedrückt.

Nach verschiedenen Versuchen blieb ich bei folgender Methode stehen:

Ich löste 100 g Methylisoeugenol in 50 ccm (ca. 30 g) Petroläther und liess zu dieser durch eine Kältemischung stark gekühlten Lösung unter kräftigem Rühren mit der Turbine aus einem mit Bunsenventil versehenen Tropftrichter 28,5 ccm (90 g) Brom, in 80 ccm (ca. 50 g) Petroläther gelöst, langsam zutropfen. Zum Schluss reagierte das Brom nur noch sehr langsam, es trat dann auch Bromwasserstoffentwicklung ein, und es wurde das Brom nicht völlig verbraucht. Das so erhaltene, fest abgeschiedene Rohprodukt wurde abesaugt, mit wenig Petroläther nachgewaschen und gleich umkristallisiert. Es zeigte gewöhnlich einen unscharfen Schmelzpunkt von 82° — 85° und betrug durchschnittlich 160—170 g; dies entspricht 84—89 % der theoretischen Ausbeute (189,74 g).

Dieses Rohprodukt suchte ich zur Reinigung nun aus verschiedenen Lösungsmitteln umzukristallisieren.

So erhielt ich aus Aether Täfelchen vom Schmelzpunkt 96°, aus Ligroin zusammengewachsene Nädelchen, die einen Schmelzpunkt von 95°—96° und nach einer zweiten Umkristallation von 98° —99° zeigten. Durch Petroläther brachte ich den Schmelzpunkt nach einmaliger Umkristallisation auf 97°—98°.

Schliesslich erhielt ich mittels Dichloräthylen und Schwefelkohlenstoff schon nach einmaliger Umkristallisation einen Schmelzpunkt von 100°—101°. Dieser günstige Erfolg bewog mich, in der Folge immer Schwefelkohlenstoff zur Reinigung des Rohproduktes anzuwenden. Allerdings werden hierdurch die Ausbeuten stark herabgedrückt, da nur die erste Kristallisation schön herauskam. Doch begnügte ich mich mit den auf diese Weise erzielten Ausbeuten von 50—53 %, da es zuviel Zeit gekostet hätte, eine bessere Methode auszuarbeiten.

Wurden die Mutterlauge und der zum Auswaschen benutzte Schwefelkohlenstoff eingeengt, so war schon oft beim Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar, und stets erhielt ich als zweite Kristallisation nur ein unreines und schmieriges Produkt. Liess ich die Mutterlauge stehen, so wurde sie bald ölig und färbte sich in einigen Tagen genau wie die Petrolätherm utterlauge von der Darstellung des Dibromides tief rot, ohne fest zu werden.

Das reine Methylisoeugenoldibromid ist schön weiss, kristallisiert in Täfelchen oder Prismen und hat den in der Litteratur angegebenen Schmelzpunkt von 101°.

Es ist haltbar, während unreines Produkt in kurzer Zeit sich verfärbt und auch Bromwasserstoff abspaltet.

Das Dibromid ist leicht löslich in Eisessig, Benzol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Petroläther und Ligroin,

Verhalten des Methylisoeugenoldibromides bei der Wasserdampfdestillation in Gegenwart von Calciumcarbonat.

Zur Wasserdampfdestillation verwandte ich 40 g Methylisoeugenoldibromid (Smp. 100°–101°), 18 g präcipitiertes Calciumcarbonat und 100 ccm Wasser. Theoretisch verlangt die angewandte Menge Dibromid 11,84 g Calciumcarbonat, um alles Brom an Calcium zu binden.

Ich destillierte zehn Stunden mit Wasserdampf, ohne schliesslich ein klares Destillat zu erhalten. Der hierbei entstehende Aldehyd ist nämlich, wie ich vorausschicken will, mit Wasserdämpfen nur schwer flüchtig. Dies Verhalten steht im Gegensatz zu dem des Methylendioxy—3,4—hydratropaaldehydes, der von Kieninger[1]) nach der gleichen Methode aus dem Isosafroldibromid erhalten wurde, er konnte leicht mittels Wasserdampf übergetrieben werden.

Das milchige, nur wenige Oeltröpfchen enthaltende **Destillat** wurde nach längerem Stehen völlig klar. Mit ammoniakalischer Silberlösung gab es starke Aldehydreaktion. Der mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Auszug hinterliess nach Abdestillation des Aethers 6,5 g eines gelblichen Oeles, das auch in einer guten Kältemischung nicht erstarrte, sondern nur zäh und dick wurde. Das Oel wurde in wenig Aether gelöst und mit einer concentrierten Lösung von

[1]) Dissertation 1911. München, Techn. Hochschule.

Natriumbisulfit geschüttelt. Ich erhielt so 9,1 g einer festen Bisulfitverbindung, entsprechend 5,92 g reinem Aldehyd. Ein Teil dieser Bisulfitverbindung wurde mit Soda zersetzt, und aus dem so in Freiheit gesetzten Aldehyd, er wird im nächsten Abschnitt genauer behandelt werden, das Semicarbazon zur Identifizierung dargestellt.

Vom **Destillationsrückstand** wurde das überschüssige, unverbrauchte Calciumcarbonat durch Salzsäure in Lösung gebracht, es schien annähernd die theoretische Menge des Carbonates verbraucht zu sein, dann wurde ausgeäthert. Nach Verdunsten des getrockneten Aethers wurden 17 g eines gelblichen Oeles erhalten. Auch dieses Oel wurde in ätherischer Lösung bis zum Erschöpfen mit Bisulfit behandelt. Hierbei erhielt ich 5,2 g Bisulfitverbindung, die 3,38 g Aldehyd entsprechen. Auch aus dieser Bisulfitverbindung wurde das Semicarbazon des Aldehydes erhalten.

Insgesamt erhielt ich also bei dieser Destillation über die Bisulfitverbindung 9,3 g Aldehyd. Dies entspricht einer Aldehydausbeute von 40,5 %, da 40 g Dibromid theoretisch 22,97 g Aldehyd liefern müssten.

Das nicht mit Blsulfit reagierende Oel des Destillationsrückstandes betrug ca. 13 g.

Bei einem zweiten Versuch stellte ich genau die Menge des verbrauchten Calciumcarbonates fest, um so einen besseren Einblick in den Reaktionsverlauf zu bekommen.

Ich wandte hier wieder dieselben Mengenverhältnisse an, jedoch wog ich das Calciumcarbonat und das Dibromid genau ab.

Ich destillierte dies Mal nur drei Stunden, erhielt nach Abdestillieren des Lösungsmittels von dem ätherischen Auszug des wässerigen Destillates 1,8 g Rückstand und hieraus 2,6 g feste Bisulfitverbindung, entsprechend 1,69 g reinem Aldehyd.

Den Destillationsrückstand versetzte ich nun zur Lösung des unverbrauchten Calciumcarbonates mit Salzsäure von bekanntem Gehalt im Ueberschuss und titrierte die überschüssige

Salzsäure mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator zurück.

Hierbei wandte ich an 180 ccm $\frac{n}{1}$-Salzsäure (i=1,0093), entsprechend 181,67 einfach normaler Salzsäure. Zum Zurücktitrieren brauchte ich 29,4 ccm $\frac{n}{1}$ — Natronlauge (i = 0,9786), diese Menge entspricht 28,77 ccm einfach normaler Natronlauge. Also wurden zur Zersetzung des Calciumcarbonates (181,67—28,77) ccm einfach normaler Salzsäure benötigt. Die in diesen 152,90 ccm Normal-Salzsäure enthaltenen 5,576 g Chlorwasserstoff zersetzen aber 7.650 g Calciumcarbonat.

Es wurden also also bei der Zersetzung des Dibromides (18,00—7,650) = 10,350 g Calciumcarbonat zur Bindung des freiwerdenden Bromwasserstoffes verbraucht. Diese Menge kommt der theoretischen (11,84 g) ziemlich nahe; sie vermag das gesamte Brom von 87,4 % des angewandten Dibromides zu binden.

Der Destillationsrückstand wurde nun wie früher ausgeäthert und ca. 21 g Oel aus der ätherischen Lösung erhalten. Hieraus erhielt ich 11,6 g feste Bisulfitverbindung, entsprechend 7,55 g Aldehyd. Die restierende ätherische Lösung wurde nochmals mit Bisulfit im Ueberschuss versetzt, unter wiederholtem Umschütteln stehen gelassen und dann mit Wasser die entstandene Bisulfitverbindung und das überschüssige Bisulfit bezw. Natriumsulfat in Lösung gebracht. Aus dieser wässerigen Lösung wurden durch Soda 2,2 g Aldehyd abgeschieden.

Insgesamt erhielt ich also bei diesem zweiten Versuch aus Destillat und Rückstand 11,4 g Aldehyd, entsprechend 49,6 % der Theorie.

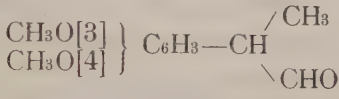
Das nicht mehr mit Bisulfit reagierende Oel betrug in diesem Falle 11.1 g. Dieses gelbliche Oel war schwach bromhaltig, wie durch die Beilsteinreaktion und auch durch einen qualitativen Versuch nach der Aetzkalkmethode nachgewiesen wurde.

Ich löste dieses Oel in verschiedenen Lösungsmitteln, um es eventuell kristallisiert zu erhalten. Doch kam es aus

Alkohol und auch aus Aether, worin es sich leicht löste, nach freiwilligem Verdunsten wieder ölig heraus. In heissem Petroläther löste es sich ein wenig, jedoch auch hier schied es sich wieder ölig ab. Es wurde nicht weiter untersucht.

Berücksichtigt man nun die Menge des verbrauchten Calciumcarbonates, ferner die bei beiden Versuchen erhaltenen Mengen an Aldehyd und an dem erwähnten Oel, bei der ersten Destillation (9,3 + 13) = 22,3 g, bei der zweiten (11,4 + 11,1) = 22,5 g, so sieht man, dass sich diese Zahlen mit der theoretischen Aldehydausbeute (22,97 g) fast decken. Das Oel wird also wohl in der Hauptsache verharzter oder polymerer Aldehyd sein. Dafür spricht auch das Verhalten des später behandelten reinen Aldehydes. Dafür spricht schliesslich, dass bei der zehnstündigen Wasserdampfdestillation mehr von diesem Produkt erhalten wurde, als bei der zweiten Destillation, die nur drei Stunden dauerte.

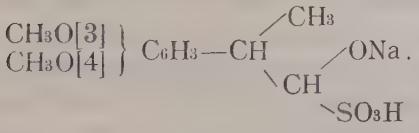
Der Dimethoxy—3,4—hydratropaaldehyd.



Der bei der Wasserdampfdestillalion des Methylisoeugenoldibromides. bei Anwesenheit von Calciumcarbonat über die Bisulfitverbindung erhaltene Aldehyd, der, wie später berichtet werden wird, auf analoge Weise auch aus dem Bromhydrin entsteht, wurde schon von Bougault[1]) durch Oxydation des Methylisoeugenols mit Quecksilberoxyd und Jod erhalten.

Die Resultate, welche bei den im folgenden ausgeführten Untersuchungen gewonnen wurden, decken sich grösstenteils mit den Angaben von Bougault.

Die Bisulfitverbindung des Aldehydes.



Das Additionsprodukt des Aldehydes mit primärem Natriumsulfit, die Bisulfitverbindung, löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser und wird auch von heissem Wasser nicht zersetzt. Wenig löslich ist diese Verbindung in heissem Alkohol, aus dem sie beim Erkalten in warzenförmigen Nadelbüscheln kristallisiert; unlöslich ist sie in Aether.

---

[1]) A. ch. phys. VII, 25 (1902), p. 559.

Durch Säuren wird aus dieser Verbindung der Aldehyd als helles, farbloses Oel abgeschieden, das sich bald gelblich färbt und nach langem Stehen zähflüssig und rotbraun wird. Auch durch Soda wird dieses Additionsprodukt leicht gespalten.

Ich konnte, als ich diese Bisulfitverbindung mit Natriumcarbonat zerlegte, die ungünstigen Erfahrungen von Kieninger[1]) bei dem Methylen - 3,4—hydratropaaldehyd und von Mannich[2]) bei dem Homoveratrylaldehyd unter gleichen Bedingungen gemacht haben, nicht bestätigen. Im Gegenteil fand ich, dass die Bisulfitverbindung meines Aldehydes leichter und besser durch Soda zersetzt wird.

So erhielt ich bei einem Versuch aus 3 g der reinen Bisulfitverbindung, die 1,95 g Aldehyd theoretisch enthalten, zuerst durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade 0,58 g=30 % der Theorie. Ich zersetzte infolgedessen die Verbindung immer mit Natriumcarbonat unter längerem Erwärmen auf dem Wasserbade. Dies Verfahren schlägt auch Bougault stets ein.[3])

Der freie Aldehyd.

Lange glückte es mir nicht, den aus der Bisulfitverbindung abgeschiedenen öligen Aldehyd fest zu erhalten, wie Bougault[4]) ihn schon erhalten hat. Ich benutzte nämlich zum Ausäthern des freigemachten Aldehydes anfänglich den gewöhnlichen, alkoholhaltigen Aether. Erst als ich mit absolutem, vom Natrium abdestillierten Aether arbeitete, erhielt ich ein festes, kristallisiertes Produkt. Es scheint also der geringe Alkoholgehalt des Aethers störend, vielleicht durch Acetalbildung, zu wirken.

---

[1]) Dissertation 1911. München, Techn. Hochschule.
[2]) B. 43. I (1910), 190.
[3]) l. c. p. 518, 551, 560.
[4]) l. c. p. 562.

Ich zersetzte, wie oben angegeben, 10 g reine Bisulfitverbindung mit Natriumcarbonat unter Erwärmen auf dem Wasserbade. Dann schüttelte ich das Oel mit absolutem Aether aus, trocknete die ätherische Lösung mit Chlorcalcium und brachte das nach Abdunsten des Aethers erhaltene Oel in eine Kältemischung. In kurzer Zeit wurde es schon kristallinisch, nachdem es mit einem Glasstabe etwas gerieben war. Nach Abpressen auf einem Tonteller erhielt ich 5 g = 77 % an festem Aldehyd, er zeigte einen Schmelzpunkt von ca. 40°. Ich kristallisierte ihn aus heissem Petroläther um und erhielt so ein reines Produkt vom Schmelzpunkt 44° in schönen weissen Nadeln.

Bei diesem Umkristallisieren hatte ich sehon wieder Schwierigkeiten, den Aldehyd fest zu erhalten, er schied sich auch jetzt gern ölig ab.

Sogar in reinem Zustande ist der Aldehyd nicht sehr beständig. Das in einem geschlossenen Wägegläschen im Exsiccator aufbewahrte Produkt färbte sich nach einigen Wochen gelblich und war nach längerem Stehen wieder zum Teil mit Oeltröpfchen durchsetzt.

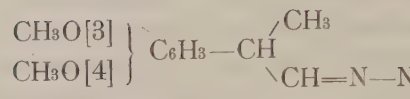
Der Aldehyd ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, schwer löslich in heissem Petroläther. Dass er in kaltem Wasser unlöslich ist und mit Wasserdämpfen schwer übergeht, habe ich schon im vorigen Abschnitt erwähnt.

Analyse des Aldehydes. (Smp. 44°)

I. 0.1547 g ergaben 0,3870 g CO_2 und 0,1049 g H_2O.
II. 0,1876 g ergaben 0,4684 g CO_2 und 0,1275 g H_2O.

	C	H
Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3$	68,00	7,27
Analyse I	68,23	7,59
„ II	68,10	7,60

Das Semicarbazon des Aldehydes.



Das Semicarbazon benutzte ich stets zur Identifizierung des Aldehydes. Es liess sich leicht kristallinisch erhalten und zeigte gewöhnlich schon nach einmaligem Umkristallisieren den richtigen Schmelzpunkt.

Ich stellte das Semicarbazon auf folgende Weise her:

Zu 3,2 g Aldehyd, gelöst in wenig acetonfreiem Methylalkohol, werden 1,9 g (Theorie 1,84 g) in möglichst wenig Wasser gelöstes salzsaures Semicarbazid zugegeben. Dabei tritt merkliche Erwärmung ein. Jetzt werden noch 1.7 g reines Kaliumacetat, den 1,9 g Semicarbazidchlorhydrat entsprechen 1,67 g, in möglichst wenig Methylalkohol gelöst und der obigen Mischung zugesetzt. Es scheidet sich sogleich Kaliumchlorid ab. Nachdem das Reaktionsgemisch noch auf dem Wasserbade etwas erwärmt war und sodann einige Zeit gestanden hatte, wurde das entstandene Semicarbazon durch Wasser ausgefällt.

Das bei ca. 146° schmelzende Rohprodukt wurde bis zum constanten Schmelzpunkt aus Methylalkohol umkristallisiert. Es kam in kleinen Täfelchen und Prismen von rhombischem Querschnitt heraus und hat einen Schmelzpunkt von 153°.

Analyse des Semicarbazons. (Smp, 153°).

I. 0,1285 g ergaben 0,2714 g CO_2 und 0,0862 g H_2O.
II. 0,1613 g ergaben 0,3384 g CO_2 und 0,1024 g H_2O.
III. 0,1519 g ergaben 0,3194 g CO_2 und 0,0936 g H_2O.
IV. 0,0808 g lieferten bei 719 mm und 20° 12,4 ccm N. (f = 1,0809).
V. 0,0837 g lieferten bei 719 mm und 20° 12,9 ccm N. (f = 1,0809).

		C	H	N
Berechnet für	$C_{12}H_{17}O_3N_3$	57,33	6,82	16,73
Analyse	I	57,60	7,51	—
„	II	57,22	7,10	—
„	III	57,35	6,89	—
„	IV	—	—	16,59
„	V	—	—	16,66

Das Oxim des Aldehydes.

$$\left.\begin{matrix}CH_3O[3]\\CH_3O[4]\end{matrix}\right\} C_6H_3—\begin{matrix}CH_3\\CH=N—OH\end{matrix}$$

Es wurden 1,8 g Aldehyd in methylalkoholischer Lösung mit 0,9 g (Theorie 0,645 g) Hydroxylaminchlorhydrat und mit 0,75 g (Theorie 0,687 g) Natriumcarbonat, die beiden letzteren Componenten in möglichst wenig Wasser gelöst, versetzt. Nachdem das Gemisch längere Zeit stehen geblieben war, wurde der Alkohol fast völlig abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt. Hierbei fiel ein helles Oel aus, das zunächst auf keine Weise fest zu erhalten war, Als es jedoch unter gelegentlichem Rühren mehrere Wochen gestanden hatte, wurde es von selbst fest.

Leichter erhielt ich das Oxim in festem Zustande, als ich es ein zweites Mal nach der Methode von Bougault[1]) durch Umsetzung der Bisulfitverbindung mit Hydroxylaminchlorhydrat in wässriger Lösung herstellte.

In einem kleinen Scheidetrichter wurden 3 g Bisulfitverbindung in 60 ccm Wasser gelöst und dazu wurde eine Lösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat (theoretisch 0,699 g) in 15 ccm Wasser gegeben. Diese Mischung wurde nun mit 30 ccm reinem Aether überschichtet und öfters geschüttelt. Schon nach ca. 40 Stunden waren 1,2 g (= 57 %) des Oxims

[1]) l. c. p. 518.

gebildet. Eine weitere Menge erhielt ich bei Fortsetzung des Versuches. Aus der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung erhielt ich das Oxim nach Abdunsten des Aethers in öliger Form. Dieser Oel wurde jedoch leicht durch Abkühlen in einer Kältemischung fest.

Das Oxim wurde aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert. Die feinen, weissen Nadeln hatten den Schmelzpunkt von 77°, wie ihn auch Bougault angiebt.

Stickstoffbestimmung des Oxims. (Smp. 77°).

I. 0,1199 g lieferten bei 721 mm und 23,5° 7,6 ccm N. (f = 1,0648).

II. 0,1348 g lieferten bei 718 mm und 21° 8,4 ccm N. (f = 1,0740).

	N
Berechnet für $C_{11}H_{15}O_3N$	6,73
Analyse I	6,75
„ II	6,69

Das Methylisoeugenolbromhydrin.

$$\left.\begin{matrix}CH_3O[3]\\CH_3O[4]\end{matrix}\right\} C_6H_3—CH(OH)—CHBr—CH_3.$$

Dieser Körper, der α-Oxy-β-Brom-dihydroisoeugenolmethyläther, ist ein Zwischenprodukt bei der Darstellung des Methylisoeugenoloxydes aus dem Dibromid.

Erwähnt wird dieses Bromhydrin schon von Mannich[1]) gelegentlich seiner Studien in der Reihe des Adrenalins. Auch im Beispiel des D.R.P. 247906[2]) zur Herstellung einer Adrenalinbase wird dieses Monobromderivat genannt.

Genauere Angaben über seine Darstellung finden sich nur in der im Archiv der Pharmacie veröffentlichten Arbeit. Die diesbezügliche Stelle möge hier angeführt werden, da sie nicht allgemein zugänglich ist:

„Man löst 100 g Isoeugenolmethylätherdibromid in 300 g Aceton und gibt soviel Wasser hinzu, wie ohne bleibende Trübung angängig ist."

„Der freiwerdende Bromwasserstoff wird durch allmählige Zugabe von Calciumcarbonat — 1 Mol auf 2 Mol des Dibromides — abgesättigt. Nachdem die Flüssigkeit wieder neutrale Reaktion angenommen hat, wird sie filtriert und in einer Porzellanschale mehrere Tage möglichst kühl stehen gelassen. Nach Verdunstung der Lösungsmittel hinterbleibt der Körper

[1]) Arch. pharm., 248. (1910), 152; — B. 43. I (1910), 189.
[2]) Vom 10. VII. 1912, Zusatzpatent zu D.R.P. 243546.

zum Teil in schönen weissen Kristallen, zum Teil als dicker Sirup. Aus letzterem lassen sich beim Verreiben mit einer Mischung gleicher Teile Ligroin und Benzol noch beträchtliche Mengen von Kristallen gewinnen."

„Der Körper ist fast in allen Lösungsmitteln sehr leicht, in Ligroin, woraus er sich umkristallisieren lässt, schwer löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 78°."

Von diesem Bromhydrin, dem Körper vom Schmelzpunkt 78°, ist nun von Mannich keine Beleganalyse angeführt, obwohl es an dieser Stelle zuerst beschrieben ist, und obwohl alle von ihm erhaltenen Derivate mit Analysenwerten belegt sind. Anstelle der erwarteten Analyse findet man die des von Mannich schon im vorausgehenden Abschnitt behandelten Methylisoeugenoldibromides.

Ich habe verschiedene Male nach den Angaben von Mannich gearbeitet, doch nie glückte es mir, das Bromhydrin fest oder wenigstens analysenrein zu erhalten.

So liess ich bei einem Versuch, bei dem ich von 50 g Methylisoeugenoldibromid ausging, aus einer Messbürette zur acetonischen Lösung Wasser zufliessen und verbrauchte 205 ccm, ohne dass „bleibende Trübung" eintrat. Doch hatte ein weiterer Wasserzusatz keinen Zweck, da sich nunmehr das gebildete Bromhydrin in Oeltröpfchen abzuscheiden anfing. Schon während des Wasserzusatzes reagierte die Flüssigkeit sauer und zeigte einen unangenehmen, stechenden Geruch nach Bromaceton. Nach Neutralisation mit Calciumcarbonat und nach erfolgter Filtration schied sich aus der in der Winterkälte stehenden Lösung schon nach eintägigem Stehen das Bromhydrin als gelbliches Oel ab, das auch trotz tagelangen Stehens im Freien nicht fest wurde.

Genau so negativ verlief auch ein anderer Versuch, bei dem ich nur die zehnfache Menge des theoretitsch notwendigen Wassers zugesetzt hatte. Auch von dieser Lösung zeigte eine Probe nach wochenlangem Stehen keine Spur irgend welcher Kristallbildung.

Bei weiteren Versuchen zur Darstellung des Bromhydrines griff ich auch auf die Angaben von Höring[1]) zurück, die er für die Darstellung des analogen Körpers aus dem Isosafroldibromid macht.

Ich löste 50 g Dibromid in 150 g Aceton[2]) am Rückflusskühler unter Erwärmen auf dem Wasserbade bei ca. 60°. Bei dieser Temperatur tritt schnell völlige Lösung ein, während bei gewöhnlicher Temperatur das Dibromid in der angegebenen Menge des Acetons sich nicht völlig löst. Die rotgelbe Lösung bleibt auch beim Erkalten klar. Hierzu gab ich 7,4 g gekörnten Marmor und 26,7 g Wasser, also von ersterem die theoretische, von letzterem die zehnfache der von der Theorie verlangten Menge. Ich erhitzte dann 2½ bis 3 Stunden auf dem Wasserbade, allmählig ansteigend auf 55° - 60°. Unter Kohlensäureentwicklung erfolgte die Reaktion, und es bildete sich allmählig eine Bodenschicht von Bromcalciumlauge. Nachdem diese Lauge im Scheidetrichter getrennt worden war, wurden nochmals 10 g der acetonischen Lösung zugesetzt und weitere 2—3 Stunden erhitzt. Jetzt schied sich keine Lauge mehr ab, zum Schluss war auch keine Kohlensäure mehr nachzuweisen. Das Aceton wurde bei 77° - 80° abdestilliert, der Rückstand in Aether aufgenommen und mit Wasser gewaschen, bis im Waschwasser das Aceton nur noch schwach durch die Jodoformreaktion von Gunning[3]) nachzuweisen war. Dann wurde die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestilliert. Das entstandene Produkt wurde gleich auf das Oxyd weiter verarbeitet. Ich erhielt an Ausbeuten 88—95 % der Theorie.

Ich wandte bei der Darstellung gekörnten Marmor an, den ich durch Zerstossen und darauf folgendes Sieben (Siebe mit 9 und 49 Maschen pro qcm) vom Staube und den grösseren Stücken gereinigt hatte. Hierdurch war es mir leicht möglich, das unverbrauchte Calciumcarbonat zurückzugewinnen, da sich die Lösung ohne weiteres davon abgiessen liess. Zum gleichen

---

[1]) B. 38. III (1905), 3469.

[2]) Kahlbaum: „Aus der Bisulfitverbindung."

[3]) Fr. 24. (1885), 147.

Ziel gelangte ich, indem ich das präcipitierte, schneller wirkende Calciumcarbonat nur zum Teil durch Marmor ersetzte. Bei allen Versuchen beobachtete ich, dass fast genau die theoretische Menge an Calciumcarbonat verbraucht wurde.

Auch fand ich, dass das Arbeiten unter gelindem Erwärmen schneller und besser zum Ziele führte, als wenn ohne jede Temperaturerhöhung gearbeitet wurde.

In allen Fällen erhielt ich jedoch dasselbe ölige Produkt. Durch Behandeln mit den verschiedensten Lösungsmitteln versuchte ich nun, dieses Oel fest und kristallinisch zu erhalten.

Das Oel löste sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Petroläther und Ligroin. Aus allen diesen Lösungsmitteln kam es beim freiwilligen Verdunsten wieder ölig heraus. Auch aus dem von Mannich angegebenen Benzol-Ligroin-Gemisch resultierte es nach längerem Stehen, genau wie auch aus Benzol-Petroläther als öliges Produkt.

Verschiedentlich ausgeführte Analysen dieses Produktes gaben keinen rechten Aufschluss. So wurde ein Oel, das schon längere Zeit im Vacuumexsiccator gestanden hatte, analysiert. Es ergab bei den beiden ersten Analysen die unten angeführten Analysenwerte I und II. Das Oel wurde dann mehrere Monate im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt und nochmals analysiert (Analysenwert III), um festzustellen, ob eine weitgehende Veränderung in der Zwischenzeit stattgefunden habe. Es war sehr zäh geworden und löste sich kaum merklich in Petroläther. In Aether gelöst — hierin löste es sich auch schwerer — und an einen kühlen Ort zum freiwilligen Verdunsten hingestellt, kam es wieder als dickes Oel heraus.

Ein anderes Produkt wurde 40 Tage hindurch im Vacuumexsiccator aufbewahrt und die Gewichtsabnahme kontrolliert. Es nahm in dieser Zeit insgesamt um 3,12 % ab, doch waren die Werte, auf die gleiche Zeiteinheit bezogen, durchaus nicht gleich. Eine hierauf ausgeführte Analyse ergab die Werte IV und V.

Aus den Analysen ist nun zu ersehen, dass die Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff nach längerem Stehen immer

grösser werden, sich also von dem theoretischen Wert immer weiter entfernen.

Auch eine Anhydrificierung nach dem Schema:

$$(C_8H_9O_2)\text{–}CH(OH)\text{–}CHBr\text{–}CH_3 \qquad (C_8H_9O_2)\text{–}CH\text{–}CHBr\ CH_3$$
$$\rightarrow \qquad \diagdown O \diagup$$
$$(C_8H_9O_2)\text{–}CH(OH)\text{–}CHBr\text{–}CH_3 \qquad (C_8H_9O_2)\text{–}CH\text{–}CHBr\text{–}CH_3$$

kann nicht, wie aus der Tabelle der Analysenwerte ersichtlich ist, in Betracht kommen.

Analysen des Bromhydrines.

Analyse I. 22. VI. 1911. 0,2468 g ergaben 0,4516 g CO_2 und 0,1290 g H_2O.

Analyse II. 22. VI. 1911. 0,2020 g ergaben 0,3713 g CO_2 und 0.1065 g H_2O.

Analyse III. 29. XI. 1911. 0,1995 g ergaben 0,3710 g CO_2 und 0,1008 g H_2O.

Analyse IV. 27. II. 1912. 0,2198 g ergaben 0,4112 g CO_2 und 0,1139 g H_2O.

Analyse V. 5. III. 1912. 0,2878 g ergaben 0,1906 g AgBr.

	C	H	Br
Berechnet für $C_{11}H_{15}O_3Br$.	47,99	5,50	29,06
Analyse I	49.90	5,85	—
„ II	50,13	5,90	—
„ III	50,72	5,65	—
„ IV	51,02	5,80	—
„ V	—	—	28,18
Berechnet für $C_{22}H_{28}O_5Br_2$	49,62	5,30	30,04

Zu erwähnen ist noch, dass das erhaltene Bromhydrin frisch dargestellt nicht mit Bisulfit reagiert. Bei einem Oel, das mehrere Monate aufbewahrt worden war, konnte ich jedoch mittels der Bisulfitverbindung eine kleine Menge Aldehyd nachweisen und durch das Semicarbazon als solchen identifizieren.

Es gelang mir nicht, das Bromhydrin kristallisiert und in reinem Zustand zu gewinnen.

Wasserdampfdestillation des α-Oxy-β-Bromdihydroisoeugenolmethyläthers bei Gegenwart von Calciumcarbonat.

Um zu sehen, wie sich das Bromhydrin im Vergleich zum Dibromid bei einer Wasserdampfdestillation bei Gegenwart von Calciumcarbonat verhält, wurde öliges, unreines Bromhydrin, wie es ohne jede Erwärmung nach Mannich erhalten worden war, und das auch, wie eine Prüfung ergab, frei von Aldehyd war, einer solchen Destillation unterworfen.

Es wurden 26 g des Oeles mit 7,5 g präcipitiertem Calciumcarbonat nach Zusatz von wenig Wasser $2^1/_2$ Stunden mit Wasserdampf destilliert.

Das übergegangene **Destillat,** das im Aussehen und in seinen Eigenschaften völlig dem bei der Destillation des Dibromides erhaltenen glich, wurde ausgeäthert und die etwas eingeengte ätherische Lösung mit Bisulfitlösung geschüttelt. Aus der so entstandenen Bisulfitverbindung wurden 2,1 g Aldehyd erhalten. Er wurde durch das Semicarbazon identifiziert.

Der **Destillationsrückstand** wurde nach Zersetzung des unverbrauchten Calciumcarbonates mit Salzsäure wie das Destillat behandelt. Aus der dunkelroten, ätherischen Lösung erhielt ich 7,55 g feste Bisulfitverbindung, entsprechend 4,9 g Aldehyd, und aus der abgesaugten wässerigen Lösung nach Zersetzung mit Soda noch 1,5 g öligen Aldehyd. Auch diesen charakterisierte ich durch das Semicarbazon.

Zusammen erhielt ich aus Destillat und Rückstand 8,5 g Aldehyd, gleich 46,3 % der Theorie.

Das zurückbleibende aldehydfreie Oel war dunkelrotgelb gefärbt und gab starke Bromreaktion. Es betrug 11 g.

Nach Zusatz von 3 g Calciumcarbonat wurde dies Oel einer nochmaligen Wasserdampfdestillation unterworfen. Aus den Bisulfitverbindungen des so erhaltenen Destillates und Rückstandes erhielt ich jetzt zusammen 0,5 g Aldehyd, der auch das entsprechende Semicarbazon ergab. Das jetzt zurückbleibende Oel zeigte nur noch schwache Bromreaktion.

Auch bei einigen weiteren Versuchen erhielt ich analoge Aldehydausbeuten.

So liegen also auch hier die gleichen Verhältnisse vor, wie bei dem Dibromide. Wie dieses, so giebt auch das Bromhydrin bei Gegenwart von Calciumcarbonat der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, Dimethoxy—3,4—hydratropaaldehyd. Aus diesen Resultaten ist zu schliessen, dass das Bromhydrin, wie auch Kieninger bei der Bearbeitung des Isosafrols fand, als Zwischenprodukt bei der Bildung des Aldehydes aus dem Dibromid aufzufassen ist.

Das Methylisoeugenoloxyd.

$$\left.\begin{matrix}CH_3O\,[3]\\CH_3O\,[4]\end{matrix}\right\} C_6H_3-\overset{\diagup O \diagdown}{CH-CH}-CH_3.$$

Da Bougault und auch Tiffeneau, wie ich in der Einleitung erwähnt habe, bei der Bildung der Hydratropaaldehyde aus den Jodhydrinen eine vorübergehende Oxydbildung annehmen, so wurde in diesem Falle aus dem Bromhydrin das Oxyd dargestellt und seine Eigenschaften zur Klärung der Aldehydbildung untersucht.

Erwähnt wird das Methylisoeugenoloxyd von Mannich[1]), der auf die Angaben von Fourneau und Tiffeneau[2]) verweist.

Die Bildung des Oxydes muss nach folgender Gleichung verlaufen:

$$\left.\begin{matrix}CH_3O\,[3]\\CH_3O\,[4]\end{matrix}\right\} C_6H_3-CH(OH)-CHBr-CH_3+KOH \rightarrow$$

$$\left.\begin{matrix}CH_3O\,[3]\\CH_3O\,[4]\end{matrix}\right\} C_6H_3-\overset{\diagup O \diagdown}{CH-CH}-CH_3 + KBr + H_2O.$$

Zu seiner Darstellung löste ich 34 g des öligen, frisch dargestellten Bromhydrines in 50 ccm Alkohol. Zu dieser Lösung liess ich unter Rühren aus einem Tropftrichter eine Lösung von 10,5 g Kaliumhydroxyd ($1^1/_2$ Moleküle) in 60 ccm Alkohol zutropfen.

Beim Zusatz der alkoholischen Kalilösung beobachtete ich bald eine Temperatursteigerung, die Lösung erwärmte sich

[1]) B. 43 I (1910), 193.

[2]) C. r. 141 (1905), 663; — C. 1905 II, 1628.

von 25° auf etwa 35°. Auch schied sich alsbald festes Bromkalium ab. Nach völligem Zusatz des alkoholischen Kalis erhitzte ich noch das Gemisch ca. 2 Stunden am Rückflusskühler und liess es darauf einige Zeit stehen.

Jetzt wurde vom Bromkalium abfiltriert, von dem ich ca. 13 g (Theorie 14,71 g) erhielt. Dann wurde der Alkohol vom Filtrat abdestilliert und der Rückstand in Aether gelöst. Die ätherische Lösung wurde bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser gewaschen. Die Waschwässer färbten sich dunkelrot, die ätherische Lösung wurde hellgelb. Eine Probe wurde dann mit Bisulfit geprüft, doch bildete sich keine Bisulfitverbindung. Dann wurde der Aether, nachdem er mit Chlorcalcium getrocknet worden war, abdestilliert. Ich erhielt so 23 g (= 95,8%) eines orangegelben, leicht beweglichen Oeles, das noch wenig Brom enthielt.

Eine Probe dieses bromhaltigen Oeles wurde, um seinen Reinheitsgrad kennen zu lernen, nach längerem Stehen im Exsiccator einer Analyse unterworfen (Analyse I und II). Eine weitere Analyse (Analyse III) derselben Probe ergab, dass nach fünfmonatlichem Stehen im Exsiccator keine Aenderung eingetreten war.

Eine andere Probe von 10 g war nach vierzigtägigem Stehen im Exsiccator nicht constant zu erhalten, die Gewichtsresultate differierten immer in der dritten Dezimale.

Analyse des Oxydes.

Analyse I. 0,2109 g ergaben 0,5139 g CO_2 u. 0,1446 g H_2O
„ II. 0,2105 g ergaben 0,5070 g CO_2 u. 0,1428 g H_2O
„ III. 0,1838 g ergaben 0,4409 g CO_2 u. 0,1232 g H_2O

	C	H
Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3$	68,00	7,27
Analyse I	66,46	7,67
„ II	65,69	7,59
„ III	65,42	7,50

Die Umlagerung des Methylisoeugenoloxydes.

Die Umlagerung des Oxydes in das Keton wird von Mannich[1]) durch Erhitzen unter Zusatz von einer Spur Salzsäure ausgeführt.

Da Kieninger in seiner Arbeit, auf Angaben von Höring[2]) zurückgreifend, aus dem Isosafroloxyd das Piperonylaceton einerseits durch alleiniges Erhitzen, andererseits durch Erhitzen bei Anwesenheit von Schwefelsäure dargestellt hatte, so arbeitete auch ich der Analogie wegen unter denselben Bedingungen.

Durch eine Probedestillation des Oxydes unter normalem Druck fand ich, dass erst über 300° ein gelbliches Oel überging, das eine Bisulfitverbindung gab, aus der das unten beschriebene Ketosemicarbazon vom Schmelzpunkt 176° erhalten wurde.

Ich schritt nun zu einer Vacuumdestillation. Ich destillierte 10 g Oxyd in einem gewöhnlichen Fraktionskolben, der durch ein Babo'sches Luftbad geheizt wurde. Das Gefäss des kurzen Thermometers befand sich in der Flüssigkeit.

Ich brauchte ca. 13 Minuten bis zur Temperatursteigerung auf 164°. Hier blieb das Thermometer ca. 5—6 Minuten stehen. Dann destillierten in ca. 20 Minuten zwischen 165° und 169° bei 11 mm Druck 1,25 g, in weiteren 40 Minuten zwischen 169° und 183° bei 10 mm Druck 2,75 g, schliesslich in 25 Minuten zwischen 184° und 240° bei 10 mm Druck

[1]) B. 43. I (1910), 193.
[2]) B. 38. III (1905), 3483.

2,0 g Oel, zusammen also 6 g über. Die Destillation, die nur noch sehr langsam verlief, wurde unterbrochen.

Da alle 3 Fraktionen des so erhaltenen Destillates mit Bisulfit reagierten, Fraktion I allerdings am wenigsten, wurden sie zusammen in ätherischer Lösung erschöpfend mit Bisulfit behandelt.

Ich erhielt aus diesen 6 g Destillat 2,3 g feste Bisulfitverbindung, entsprechend 1,5 g Keton, ferner durch Zersetzung der gelösten Bisulfitverbindung 2,05 g Keton und schliesslich noch 2,25 g scheinbar unverändertes Oxyd. Aus dem Keton wurde das Semicarbazon hergestellt, wie weiter unten beschrieben wird, Sein Schmelzpunkt war 176°.

Das nicht mit Bisulfit reagierende Oel. das scheinbar unverändertes Oxyd darstellte. wurde nach zwölftägigem Stehen im Exsiccator constant erhalten und darauf von ihm 2 Analysen ausgeführt, die ziemlich gut auf das Oxyd stimmen.

Analyse I. 0,1509 g ergaben 0,3798 g CO_2 u. 0,1063 g H_2O
„ II. 0,2026 g ergaben 0,5104 g CO_2 u. 0,1400 g H_2O

	C	H
Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3$	68,00	7,27
Analyse I	68,64	7,88
„ II	68,70	7,73

Die restierenden 1,4 g Oxyd wurden mit 10 g verdünnter Schwefelsäure (20,9 %ig, s = 1,150) versetzt und im Oelbad am Rückfluss 1¾ Stunden zum Kochen erhitzt. Dann wurde ausgeäthert, der Aether bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen und mit Bisulfit bis zum Erschöpfen behandelt. Ich erhielt so über die Bisulfitverbindung 0,35 g Keton. Sein Semicarbazon zeigte vor dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 172°, nachher den richtigen von 176°.

An scheinbar „unverändertem“ Produkt, das sich nicht mit primärem Natriumsulfit verband, erhielt ich 0,9 g zurück. Als ich dieses genau so, wie das über die Bisulfitverbindung gewonnene Keton mit salzsaurem Semicarbazid behandelte, erhielt ich überraschender Weise auch ein Semicarbazon, dessen Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren 195° betrug.

Die beiden Ketosemicarbazone.

Aus dem über die Bisulfitverbindung erhaltenen Keton wurde das Semicarbazon genau wie früher das des Aldehydes hergestellt:

2 g Keton, in wenig acetonfreiem Methylalkohol gelöst, wurden mit einer concentrierten wässrigen Lösung von 1.2 g Semicarbazidchlorhydrat und darauf mit einer methylalkoholischen Lösung von 1,7 g Kaliumacetat versetzt. Nachdem das Gemisch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt war, wurde der Alkohol zum grössten Teile abdestilliert und das Semicarbazon mit Wasser ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Durch Umkristallisieren aus Methylalkohol erhielt ich zusammengewachsene, feine, weisse Kristalle vom Schmelzpunkt 176°.

Dieses Semicarbazon wurde schon auf anderem Wege von Wallach und Beschke[1]) erhalten:

Sie gingen vom Methylisoeugenol

$$\left.\begin{matrix}CH_3O[3]\\CH_3O[4]\end{matrix}\right\} C_6H_3\text{–}CH{=}CH\text{–}CH_3 \text{ oder } C_8H_9O_2\text{–}CH{=}CH\text{–}CH_3$$

aus und erhielten durch Anlagerung von Stickstofftrioxyd das Nitrit:

$$C_8H_9O_2\text{—}CH(NO)\text{—}CH(NO_2)\text{—}CH_3.$$

Dieses führten sie durch Behandeln mit alkoholischem Kali in die Nitroverbindung:

$$C_8H_9O_2\text{—}CH{=}C\begin{matrix}\diagup NO_2\\\diagdown CH_3\end{matrix}$$

[1]) A. 332 (1904), 335.

über und erhielten hieraus durch Reduktion mit Zink in essigsaurer Lösung das Oxim:

$$C_8H_9O_2—CH_2—C\begin{matrix}NOH\\CH_3\end{matrix}.$$

Aus diesem Oxim erhielten sie durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure das Keton:

$$C_8H_9O_2—CH_2—CO—CH_3,$$

dessen Semicarbazon einen Schmelzpunkt von 176° zeigte.

Durch diese Bildung ist die Constitution des Ketons ziemlich sicher festgelegt. Es kann darnach nur das Dimethoxy—3,4—benzylmethylketon von der Formel:

$$\left.\begin{matrix}CH_3O\,[3]\\CH_3O\,[4]\end{matrix}\right\} C_6H_3—CH_2—CO—CH_3$$

sein. Dafür spricht auch sein Verhalten zu Bisulfit.

Die Ketonumlagerung des Oxydes kann aber noch in einer zweiten Richtung verlaufen. Es kann auch das Dimethoxy—3,4—phenyläthylketon entstehen, dem die Formel:

$$\left.\begin{matrix}CH_3O\,[3]\\CH_3O\,[4]\end{matrix}\right\} C_6H_3—CO—CH_2—CH_3$$

zukommt. Es hat keinen direkt am Carbonyl sitzendenMethylrest mehr und ist daher nicht befähigt, mit Bisulfit sich zu verbinden.

So muss dem zweiten Keton, das das Semicarbazon vom Schmelzpunkt 195° liefert, diese letztere Formel zukommen.

Fourneau und Tiffeneau[1]) berichten, aus dem Methylisoeugenoloxyd nach Hörings[2]) Angaben das Dimethoxyphenylaceton erhalten zu haben, und sie geben für sein Semicarbazon den Schmelzpunkt 205° an. Da dieser zu weit von dem von Wallach angegebenen und auch von mir gefundenen Schmelzpunkt (176°) abliegt, scheinen auch diese Autoren das letztgenannte Keton erhalten zu haben.

Wahrscheinlich beruhen wohl auch auf dem Vorhanden-

[1]) C. r. 141. (1905), 662; — C. 1905 II, 1628.
[2]) B. 38. II (1905), 2296; — C. 1905 II, 481.

sein dieser beiden Ketone die beiden „isomeren Oxime", die sich nach Mannich[1]) bisweilen bilden.

Bei der Umlagerung des Methylisoeugenoloxydes entstehen also zwei isomere Ketone, aber kein Dimethoxyhydratropaaldehyd.

Analyse des Semicarbazons vom Schmelzpunkt 176°.

Analyse I. 0,1512 g ergaben 0,3168 g CO_2 u. 0,0962 g H_2O
„ II. 0,1633 g ergaben 0,3433 g CO_2 u. 0,1037 g H_2O
„ III. 0,1073 g lieferten bei 717 mm Druck und 22° 16,9 ccm N. (f = 1,0670).

Analyse des Semicarbazons vom Schmelzpunkt 195°.

Analyse IV. 0,1219 g ergaben 0,2565 g CO_2 u. 0,0781 g H_2O
„ V. 0,0777 g lieferten bei 719 mm Druck und 22° 12,3 ccm N. (f = 1,0701).
„ VI. 0,0898 g lieferten bei 714 mm Druck und 22,5° 14,3 ccm N. (f = 1,0597).

	C	H	N
Berechnet für $C_{12}H_{17}O_3N_3$	57,33	6,82	16,73
Analyse I	57,14	7,12	—
„ II	57,33	7,11	—
„ III	—	—	16,81
„ IV	57,39	7,17	—
„ V	—	—	16,94
„ VI	—	—	16,88

[1]) B. 43. I (1910), 190.

Die Wasserdampfdestillation des Methylisoeugenoloxydes bei Gegenwart von Calciumcarbonat.

Um zu constatieren, ob aus dem Methylisoeugenoloxyde bei einer Wasserdampfdestillation, die unter denselben Bedingungen, wie früher beim Dibromid und beim Bromhydrin durchgeführt wurde, eventuell Aldehyd zu erhalten sei, wurden 8 g des schwach bromhaltigen Oxydes unter Zusatz von 3 g Calciumcarbonat mit Wasserdampf destilliert.

Bei der dreistündigen Destillation ging ein schwach milchiges, wenig Oel enthaltendes Destillat über, das zum Schluss völlig klar wurde.

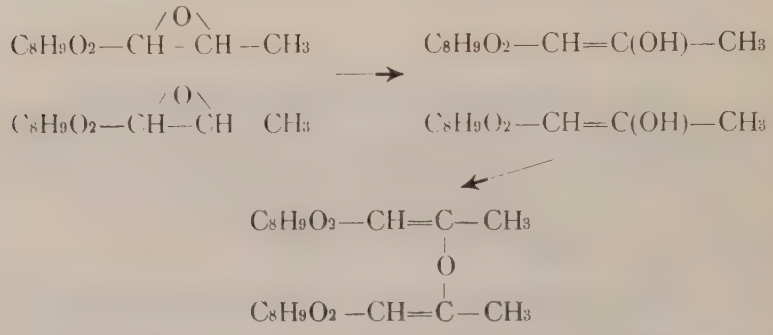
Das Destillat und auch der Rückstand wurden, nachdem von letzterem das Calciumcarbonat durch Salzsäure in Lösung gebracht worden war, ausgeäthert und die Aetherauszüge mit Bisulfit geprüft. In beiden Fällen war keine Bisulfitverbindung zu erhalten. Es tritt also auch hier keine Aldehydbildung ein, genau wie bei Kieningers Isosafroloxyd.

Nach dem Trocknen der ätherischen Lösungen und nach Abdestillieren des Aethers resultierten vom Destillat 2,3 g und vom Rückstand 5,4 g Oel. Ersteres war bromfrei, letzteres bromhaltig.

Das aus dem Destillat erhaltene, bromfreie Oel wurde, nachdem es längere Zeit im Vacuumexsiccator gestanden hatte, einer Analyse unterworfen.

Man konnte erwarten, dass reineres Oxyd vorliege, allein die gewonnenen Analysenresultate stimmen nicht mit den theoretischen überein.

Zur Erklärung der gefundenen Werte könnte man eventuell eine teilweise Anhydrificierung annehmen, etwa nach dem Schema:



Den Werten, welche diese Formel verlangt, nähern sich die Zahlen am meisten, wie aus der Tabelle ersichtlich ist.

Analysenresultate.

Analyse I. 0,1448 g ergaben 0,3709 g CO_2 u. 0,1046 g H_2O
„ II 0,1500 g ergaben 0,3887 g CO_2 u. 0,1051 g H_2O
„ III. 0,1539 g ergaben 0,3966 g CO_2 u. 0,1087 g H_2O
„ IV. 0,1523 g ergaben 0,3934 g CO_2 u. 0,1037 g H_2O

	C	H
Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3$	68,00	7,27
Analyse I.	69.86	8,08
„ II.	70,67	7,84
„ III.	70,28	7,90
„ IV,	70,45	7,62
Berechnet für $C_{22}H_{26}O_5$	71,31	7,08

Von dem bromhaltigen Rückstandsprodukt dieser Wasserdampfdestillation wurden 1,5 g mit 15 ccm Schwefelsäure drei Stunden im Oelbad zum Kochen erhitzt. Nach dieser Behandlung konnte ich über die Bisulfitverbindung 0,3 g Keton fassen, dessen Semicarbazon den Schmelzpunkt von

176° zeigte. Demnach bestand dieser Rückstand hauptsächlich aus Methylisoeugenoloxyd.

Aus diesen Resultaten darf der Schluss gezogen werden, dass bei der oben beschriebenen Gewinnung des Dimethoxy-3,4—hydratropaaldehydes aus Methylisoeugenoldibromid und Methylisoeugenolbromhydrin das Methylisoeugenoloxyd nicht als Zwischenprodukt auftritt. Auch dürfte darnach die Annahme von Bougault und Tiffeneau, dass bei der Bildung der entsprechenden Hydratropaaldehyde aus den Jodhydrinen Oxyde als Durchgangsprodukte entstehen, zweifelhaft werden.

Oxydation des Methylisoeugenoloxydes mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Um näheren Aufschluss über das aus dem Bromhydrin mit alkoholischem Kali erhaltene Methylisoeugenoloxyd, das immer noch schwach bromhaltig war, zu bekommen, wurde es einer Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung unterworfen.

Ich nahm an, dass die Oxydation zum grössten Teil nach folgender Gleichung verlaufen würde:

$$C_{11}H_{14}O_3 + 3\,O = C_9H_{10}O_4 + C_2H_4O_2,$$

dass also neben Essigsäure in der Hauptsache sich Veratrumsäure (Dimethoxy—3,4—benzoesäure) bilden würde.

Da nun in alkalischer Lösung 2 Moleküle Kaliumpermanganat 3 Sauerstoff liefern, ich aber 10 g Oxyd anwandte, so stellte ich mir eine Lösung von 18 g Kaliumpermanganat (theoretisch 16,28) in 600 ccm Wasser her.

Das Oxyd suspendierte ich in einer Lösung von 10 g Kaliumcarbonat in 300 ccm Wasser. Hierzu liess ich die Permanganatlösung unter starkem Rühren tropfen. Anfangs wurde das Permanganat schnell, später nur langsam verbraucht. Schliesslich erhitzte ich das Oxydationsgemisch unter fortgesetztem Rühren im Wasserbade auf ca. 70°—75°, bis die Permanganatfärbung verschwunden war.

Durch die gelbe Farbe des vom Braunstein abfiltrierten, klaren Filtrates wurde ich an die Angaben erinnert, die

Tiemann und Matsmoto[1]) gelegentlich der Oxydation des Methyleugenols, und die Ciamician und Silber[2]) bei der des Methylisoeugenols gemacht haben.

So schloss ich, dass auch in meinem Falle neben der Veratrumsäure sich gleichzeitig etwas Veratroylsäure gebildet hätte, entsprechend der Gleichung:

$$(CH_3O)_2\,C_6H_3—CH\overset{O}{\diagdown\diagup}CH—CH_3 + 6\,O \rightarrow (CH_3O)_2\,C_6H_3—CO—COOH + CO_2 + 2H_2O$$

Ich concentrierte infolgedessen nach diesen oben citierten Angaben vor dem Ansäuern zuerst das Filtrat, dann setzte ich Salzsäure im Ueberschuss zu.

Die weiss ausfallende Veratrumsäure filtrierte ich ab und erhielt als Rohprodukt 5,9 g. Dieses wurde aus heissem Wasser umkristallisiert und zeigte dann den Schmeizpunkt von 179°, den auch Körner[3]), sowie Gräbe und Borgmann[4]) angeben und der der Veratrumsäure zukommt.

Das noch weiter eingeengte Filtrat wurde ausgeäthert und so 2,3 g an öliger Veratroylcarbonsäure erhalten. Sie wurde nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator aus heissem Benzol, das frisch von Natrium abdestilliert worden war, umkristallisiert. Ich erhielt sie in weissen Kristallen, die nach einigem Stehen im Vacuum einen Schmelzpunkt von 137° bis 138° zeigten.

Tiemann und Matsmoto geben für diese Säure als Schmelzpunkt 138°—139°, Ciamician und Silber 137° an.

Auffallenderweise wird diese Dimethoxy—3,4—phenylglyoxylsäure im Beilstein[5]) als Veratrinketonsäure und die entsprechende Dioxy—3,4—phenylglyoxylsäure als Veratroylcarbonsäure aufgeführt.

---

[1]) B. 11. I (1878), 142.

[2]) B. 23. I (1890), 1165.

[3]) J. 1876, 601; — B. 9. (1876), 582. Corresp.

[4]) J. 1871, 622; — A. 158. (1871), 282.

[5]) Beilsteins Handbuch, Band II, p. 1946.

Analyse der Veratrumsäure.

0,1485 g ergaben 0,3240 g CO_2 und 0,0786 g H_2O

	C	H
Berechnet für $C_9H_{10}O_4$	59,31	5,54
Gefunden	59,50	5,92

Analyse der Veratroylcarbonsäure.

0,1916 g ergaben 0,3998 g CO_2 und 0,0839 g H_2O.

	C	H
Berechnet für $C_{10}H_{10}O_5$	57,12	4,80
Gefunden	56,91	4,90

Ich erhielt so insgesamt bei der Oxydation 5,9 g Veratrumsäure, entsprechend 6,3 g Oxyd und 2,3 g Veratroylsäure, die 2,1 g Oxyd entsprechen. Das Oxyd war also zu 84 % in diesem Sinne oxydiert worden.

Den abfiltrierten Braunstein suspendierte ich in Wasser und brachte ihn durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Lösung. Es blieb eine geringe Menge eines dunklen, verharzten, bromhaltigen Produktes ungelöst, das nicht weiter untersucht wurde.

Aus dem Verlauf der Oxydation ist zu ersehen, dass die geringe Menge von Brom, die in dem von mir dargestellten Methylisoeugenoloxyd enthalten war, sich nicht im Kern, sondern in der Seitenkette befindet.